



DEUTSCHES
PATENTAMT

Off nlegungssch
DE 3706095 A1

51 Int. Cl. 4:
C08 G 77/20
C 08 G 77/38
// (C08J 3/24,
C08L 83:07)

21 Aktenzeichen: P 37 06 095.3
22 Anmeldetag: 25. 2. 87
43 Offenlegungstag: 27. 8. 87

DE 3706095 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
25.02.86 JP P 40923/86

71 Anmelder:
Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

74 Vertreter:
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

72 Erfinder:
Isozaki, Osamu, Yokohama, Kanagawa, JP; Nakai,
Noboru, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Murata, Koichiro,
Kanagawa, JP

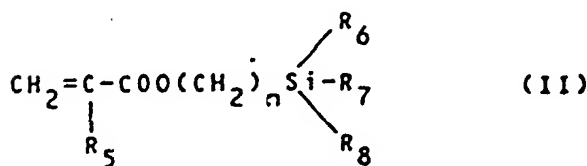
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Polysiloxan-haltiges Harz und Verfahren zu seiner Herstellung

Ein Polysiloxan-haltiges Harz wird hergestellt durch Copolymerisation eines Vinylmonomers mit einem Polysiloxan-Makromonomer, das erhalten worden ist durch Umsetzen einer Verbindung der Formel (I)



mit einer Verbindung der Formel (II)



wobei das Polysiloxan-Makromonomer mindestens zwei freie funktionelle Gruppen, ausgewählt unter Hydroxyl- und Alkoxygruppen, pro Molekül enthält und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 400 bis 100000 hat.

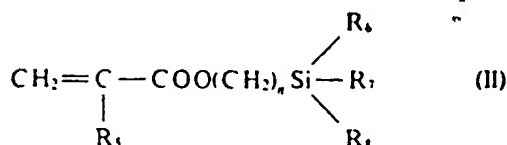
DE 3706095 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polysiloxan-haltigen Harzes durch Copolymerisation eines Polysiloxan-Makromonomers mit einem Vinylmonomer, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Makromonomer erhalten worden ist durch Umsetzen von etwa 70 bis 99,999 Molprozent einer Verbindung (A) der Formel (I)



in der R_1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe ist und R_2 , R_3 und R_4 Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxylgruppen sind, mit etwa 30 bis 0,001 Molprozent einer Verbindung (B) der Formel (II)



in der R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R_6 , R_7 und R_8 Hydroxylgruppen, Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, daß R_6 , R_7 und R_8 nicht gleichzeitig aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein können, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, wobei das Polysiloxan-Makromonomer mindestens 2 freie funktionelle Gruppen, ausgewählt unter Hydroxyl- und Alkoxygruppen, pro Molekül enthält und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 400 bis 100 000 hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 in Verbindung (A) Methyl oder Phenyl bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 , R_3 und R_4 in Verbindung (A) Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Hydroxy bedeuten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_6 , R_7 und R_8 in Verbindung (B) Methoxy, Ethoxy oder Hydroxy bedeuten.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß n in Verbindung (B) einen Wert von 2 bis 4 hat.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltributoxysilan, Phenyltrisilanol und Methyltrisilanol ist und die Verbindung (B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan, γ -Acryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxybutyltriethoxysilan und γ -Acryloxypropyltrisilanol ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Phenyltrisilanol und die Verbindung (B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan und γ -Acryloxypropyltrisilanol ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 90 bis 99,9 Molprozent der Verbindung (A) mit etwa 10 bis 0,1 Molprozent der Verbindung (B) umgesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 95 bis 99 Molprozent der Verbindung (A) mit etwa 5 bis 1 Molprozent der Verbindung (B) umgesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Makromonomer durchschnittlich etwa 0,2 bis 1,9 polymerisierbare, ungesättigte Bindungen pro Molekül enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Makromonomer durchschnittlich etwa 0,6 bis 1,4 polymerisierbare, ungesättigte Bindungen pro Molekül enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Makromonomer durchschnittlich etwa 0,9 bis 1,2 polymerisierbare, ungesättigte Bindungen pro Molekül enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysiloxan-Makromonomer ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 1000 bis 20 000 hat.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 1 bis 95 Gewichtsprozent des Polysiloxan-Makromonomers mit etwa 99 bis 5 Gewichtsprozent des Vinylmonomers umgesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 10 bis 70 Gewichtsprozent des Polysiloxan-Makromonomers mit etwa 90 bis 30 Gewichtsprozent des Vinylmonomers umgesetzt werden.

16. Polysiloxan-haltiges Harz, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 15.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polysiloxan-haltigen Harzes, insbesondere eines Vinylpolymers mit einem multifunktionellen Polysiloxan in der Seitenkette.

Es ist bereits bekannt, die Eigenschaften von Vinylpolymeren durch Einführen eines Polysiloxans als Seitenkette zu verbessern. Bekannte Verfahren zu diesem Zweck umfassen z. B. die Herstellung eines Pfropfcopolymers mit einer Polysiloxan-Seitenkette durch radikalische Copolymerisation eines Polysiloxangruppen-haltigen Monomers mit einem ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dien-Monomer (JP-A-2 31 720/85). Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das erhaltene Polymer keine funktionellen Gruppen, wie Alkoxy- oder Hydroxylgruppen, in der Polysiloxan-Seitenkette aufweist. Dementsprechend ist das Polymer sehr schlecht vernetzbar. Außerdem haben die erhaltenen Polymeren den Nachteil einer geringen Verträglichkeit mit anderen Komponenten, z. B. Vinylpolymeren und Polysiloxanen, die an der Bildungsreaktion des Polysiloxan-haltigen Vi-

nylpolymeren nicht teilgenommen haben, wodurch sich das flüssige Reaktionsprodukt trübt. Ändert man das Reaktionsverhältnis derart, daß eine Trübung des Reaktionsprodukts vermieden wird, so neigt dieses zur Gelierung.

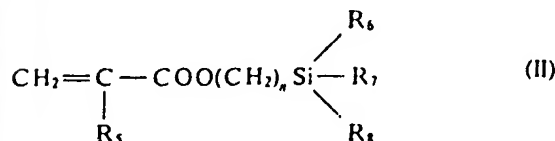
Ein anderes Verfahren zur Herstellung eines Polysiloxan-haltigen Harzes besteht darin, ein Pfropfcopolymer durch radikalische Copolymerisation eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einem Acryl-modifizierten Silicon herzustellen, welches das Kondensationsprodukt eines Silicons und einer Acrylverbindung darstellt (JP-A-1 67 606/83). In diesem Verfahren können Alkoxy-, Hydroxy- und ähnliche funktionelle Gruppen in die Polysiloxan-Seitenkette des Vinylpolymers eingeführt werden, jedoch sind zwei nicht-funktionelle Gruppen, z. B. Alkyl- oder Phenylgruppen, an das Si-Atom gebunden, das die funktionelle Gruppe trägt, so daß die Reaktivität der funktionellen Gruppe im Hinblick auf die chemische Struktur ungenügend ist. Auch dieses Verfahren ergibt somit ein Polysiloxan-haltiges Harz, das hinsichtlich der Vernetzbarkeit und Verträglichkeit mit anderen Komponenten unbefriedigend ist.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Polysiloxan-haltiges Vinylpolymer mit verbesserter Vernetzbarkeit, höher Verträglichkeit mit anderen organischen Harzen und ausgezeichneter Wasserabstoßung, Wasserbeständigkeit, chemischer Beständigkeit, Witterungsfestigkeit, mechanischer Beständigkeit, Hitzebeständigkeit und Fleckenbeständigkeit bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polysiloxan-haltigen Harzes durch Copolymerisation eines Polysiloxan-Makromonomers mit einem Vinylmonomer, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Polysiloxan-Makromonomer erhalten worden ist durch Umsetzen von etwa 70 bis 99,999 Molprozent einer Verbindung (A) der Formel (I)



in der R_1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe ist und R_2 , R_3 und R_4 Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxylgruppen sind, mit etwa 30 bis 0,001 Molprozent einer Verbindung (B) der Formel (II)



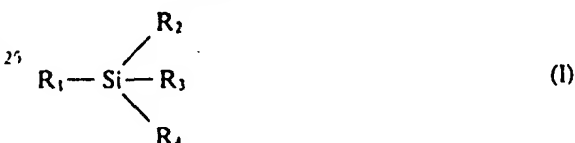
in der R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R_6 , R_7 und R_8 Hydroxylgruppen, Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind, mit der Maßgabe, daß R_6 , R_7 und R_8 nicht gleichzeitig aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein können, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, wobei das Polysiloxan-Makromonomer mindestens zwei freie funktionelle Gruppen, ausgewählt unter Hydroxyl- und Alkoxygruppen, pro Molekül enthält und ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 400 bis 100 000 hat.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Polysilo-

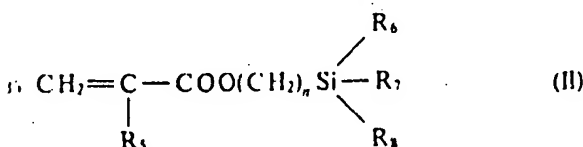
xan-Seitenkette mit mindestens zwei freien funktionellen Gruppen in ein Vinylpolymer eingeführt werden, indem man ein Vinylmonomer mit einem Polysiloxan-Makromonomer copolymerisiert, welches durch Umsetzen der Verbindung (A) und der Verbindung (B) erhalten worden ist und das mindestens zwei freie funktionelle Gruppen, ausgewählt unter Hydroxyl- und Alkoxygruppen, enthält.

In dem erhaltenen Vinylpolymer weisen die funktionellen Gruppen in der Seitenkette hohe Reaktivität auf, wobei mindestens zwei derartige reaktive funktionelle Gruppen vorhanden sind. Das Polymer besitzt deshalb verbesserte Vernetzbarkeit und Verträglichkeit mit anderen Harzen etc. Da das Polymer Siloxan-Bindungen in der Seitenkette aufweist, verbessert es auch die Eigenschaften des Polymers z. B. hinsichtlich der Wasserabstoßung, Wasserbeständigkeit, chemischen Beständigkeit, Witterungsfestigkeit, Wärmebeständigkeit, Fleckenbeständigkeit und mechanischen Beständigkeit.

Das erfindungsgemäß verwendete Polysiloxan-Makromonomer kann hergestellt werden durch Umsetzen einer Verbindung (A) der Formel



in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die vorstehende Bedeutung haben, mit einer Verbindung (B) der Formel



in der R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und n die vorstehende Bedeutung haben. Das erhaltene Makromonomer weist eine aus Siloxan-Bindungen bestehende Grundkette auf. An das Si in der Grundkette sind direkt oder indirekt Gruppen gebunden, wie Hydroxylgruppen, Alkoxyreste, aliphatische Kohlenwasserstoffreste, Phenylgruppen und Gruppen mit einer polymerisierbaren, ungesättigten Bindung.

In der Verbindung (A) bedeutet R_1 einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe und R_2 , R_3 und R_4 sind Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxylgruppen. R_2 , R_3 und R_4 können gleich oder verschieden sein.

Beispiele für Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind geradkettige oder verzweigte Alkoxyreste, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind geradkettige oder verzweigte aliphatische Reste (Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl), wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl.

Bevorzugte Beispiele für Reste R_1 in der Verbindung (A) sind Methyl und Phenyl. Bevorzugte Beispiele für Reste R_2 , R_3 und R_4 in Verbindung (A) sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy und Hydroxy.

Beispiele für verwendbare Verbindung (A) sind Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltributoxysilan, Phenyltrisilanol und Methyltrisilan. Unter diesen sind

Methyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan und Phenyltrisilanol besonders bevorzugt. Die genannten Verbindungen können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren verwendet werden.

In der Verbindung (B) bedeutet R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, R_6 , R_7 und R_8 sind Hydroxylgruppen, Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 6. R_6 , R_7 und R_8 können gleich oder verschieden sein, können jedoch nicht gleichzeitig aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sein.

Spezielle Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wurden vorstehend genannt.

Vorzugsweise sind R_6 , R_7 und R_8 in der Verbindung (B) Methoxy, Ethoxy oder Propoxy. n ist vorzugsweise eine ganze Zahl von 2 bis 4.

Beispiele für verwendbare Verbindungen (B) sind γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan, γ -Acryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxybutyltriethoxysilan und γ -Acryloxypropyltrisilanol. Unter diesen sind γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan und γ -Acryloxypropyltrisilanol besonders bevorzugt. Die genannten Verbindungen können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren verwendet werden.

Das erfindungsgemäß verwendete Siloxan-Makromonomer kann durch Vermischen und Umsetzen der Verbindungen (A) und (B) hergestellt werden. Hierzu werden etwa 70 bis 99,999 Molprozent, vorzugsweise etwa 90 bis 99,9 Molprozent und insbesondere etwa 95 bis 99 Molprozent der Verbindung (A) und etwa 30 bis 0,001 Molprozent, vorzugsweise etwa 10 bis 0,1 Molprozent und insbesondere etwa 5 bis 1 Molprozent der Verbindung B eingesetzt, jeweils bezogen auf die kombinierte Menge an Verbindungen (A) und (B). Die Verwendung von weniger als 70 Molprozent Verbindung (A) ist unerwünscht, da es während der Copolymerisation zu einer Gelierung kommen kann. Bei Verwendung von mehr als 99,999 Molprozent der Verbindung (A) wird die Menge an nicht-copolymerisiertem Polysiloxan erhöht, so daß sich das bei der Copolymerisation des Makromonomers und des Vinylmonomers entstehende flüssige Harz trübt.

Bei der Umsetzung der Verbindungen (A) und (B) erfolgt eine Kondensation der Hydroxylgruppen unter Abspaltung von Wasser. Die Hydroxylgruppen sind in der Verbindung (A) und/oder (B) vorhanden oder entstehen durch Hydrolyse der Alkoxygruppen in der Verbindung (A) und/oder (B). Je nach den Reaktionsbedingungen kann teilweise auch eine Kondensation unter Abspaltung von Alkohol erfolgen.

Obwohl die Reaktion der Verbindung (A) und (B) in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann, erfolgt sie vorzugsweise in Gegenwart von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, das die Verbindungen (A) und (B) löst. Beispiele für verwendbare organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Heptan, Toluol, Xylol, Octan und Leichtbenzin; Ester, wie Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylcellosolveacetat und Butylcarbitolacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon; Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sek-Butanol und Isobutanol; und Ether, wie n-Butylether, Dioxan, Ethylenglykolmonomethylether und Et-

hylenglykolmonomethylether. Diese Lösungsmittel können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren verwendet werden.

Bei Verwendung eines Lösungsmittels beträgt die Konzentration der Verbindungen (A) und (B) vorzugsweise etwa 5 Gewichtsprozent oder mehr.

Die Umsetzung der Verbindungen (A) und (B) wird bei einer Temperatur von etwa 20 bis 180°C, vorzugsweise etwa 50 bis 120°C, durchgeführt und ist in etwa 1 bis 40 Stunden vollständig.

Gegebenenfalls kann für die Reaktion ein Polymerisationsinhibitor eingesetzt werden, der die Polymerisation der in der Verbindung (B) vorhandenen ungesättigten Bindung während der Reaktion der Verbindungen (A) und (B) verhindert. Beispiele für verwendbare Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon und Hydrochinonmonomethylether.

Bei der Herstellung des Polysiloxan-Makromonomers kann das Reaktionssystem, das die Verbindungen (A) und (B) umfaßt, auch z. B. Tetraalkoxysilane oder Dialkyldialkoxysilane in einer Menge von etwa 20 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf die Verbindungen (A) und (B) enthalten.

Wenn die Gruppen R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 und R_8 bei der Kondensationsreaktion der Verbindungen (A) und (B) sämtlich Hydroxylgruppen sind, wird die Reaktion vorzugsweise unter Erwärmen und Rühren in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

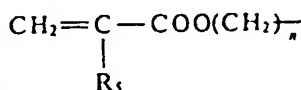
Wenn die Verbindung (A) und/oder (B) eine an Si gebundene Alkoxygruppe aufweist, wird vor der Kondensation vorzugsweise eine Hydrolyse durchgeführt. Im allgemeinen können die Hydrolyse und Kondensation kontinuierlich unter Erwärmen und Rühren in Gegenwart von Wasser und einem Katalysator durchgeführt werden. Die für die Reaktionen verwendete Wassermenge ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise etwa 0,1 Mol oder mehr pro Mol Alkoxygruppen. Bei Verwendung von weniger als 0,1 Mol Wasser kann der glatte Reaktionsverlauf gestört werden. Vorzugsweise wird Wasser als Lösungsmittel in großem Überschuß eingesetzt. Wenn Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel zusammen verwendet werden, entsteht ein gleichmäßiges Reaktionssystem, auch wenn bei der Kondensation ein in Wasser wenig löslicher Alkohol entsteht. Bevorzugte wasserlösliche organische Lösungsmittel sind die oben genannten Alkohole, Ester, Ether und Ketone.

Als Katalysatoren für die Hydrolysereaktion eignen sich saure und basische Katalysatoren. Spezielle Beispiele für saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure; spezielle Beispiele für basische Katalysatoren sind Natriumhydroxid, Diethylamin und Ammoniak. Die Katalysatormenge beträgt etwa 0,0001 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf die kombinierte Menge der Verbindungen (A) und (B).

Das erfindungsgemäß verwendete Polysiloxan-Makromonomer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 400 bis 100 000, vorzugsweise etwa 1000 bis 20 000. Die Verwendung von Polysiloxan-Makromonomeren mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 400 führt zu einer Gelbildung des Reaktionsgemisches während der Copolymerisation. Bei Verwendung eines Polysiloxan-Makromonomers mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 100 000 nimmt die Verträglichkeit ab.

Die Grundkette des bei der Reaktion der Verbindungen (A) und (B) entstehenden Polysiloxan-Makromonomers besteht aus einer Siloxan-Bindung und hat im allgemeinen eine lineare oder leiterähnliche Struktur oder eine Struktur, die eine Kombination aus linearen und leiterähnlichen Anteilen darstellt. Die leiterähnliche Struktur bzw. eine kombinierte Struktur, bei der der leiterähnliche Anteil größer ist als der lineare Anteil, sind bevorzugt, da Makromonomere mit derartigen Strukturen z. B. die Wasser-, Wärme- und Lichtbeständigkeit des erhaltenen Polymers begünstigen. Der gewünschte Strukturtyp kann dadurch erhalten werden, daß man z. B. die Mengenanteile der Verbindungen (A) und (B), die Wasser- und Katalysatormenge variiert.

In dem Polysiloxan-Makromonomer sind an dem Si-Atom der Siloxan-Bindung Gruppen gebunden, z. B. die Gruppen R_1 bis R_4 , die Gruppe



oder die Gruppen R_6 bis R_8 in den Formeln (I) und (II). Ein Makromonomer dieser Struktur besitzt mindestens zwei freie funktionelle Gruppen, z. B. Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (die Reste R_2 bis R_4 und R_6 bis R_8) pro Molekül.

Das Polysiloxan-Makromonomer enthält im Durchschnitt vorzugsweise etwa 0,2 bis 1,9, insbesondere etwa 0,6 bis 1,4 und besonders bevorzugt etwa 0,9 bis 1,2 polymerisierbare, ungesättigte Bindungen pro Molekül. Eine wesentlich geringere Anzahl von polymerisierbaren ungesättigten Bindungen ist unerwünscht, da eine Trübung des flüssigen Reaktionsprodukts aus dem Makromonomer und dem Vinylmonomer auftreten kann. Die Anwesenheit einer wesentlich größeren Anzahl von polymerisierbaren ungesättigten Bindungen kann eine Gelierung während der Copolymerisation hervorrufen.

Geeignete Vinylmonomere, die mit dem Polysiloxan-Makromonomer polymerisierbar sind, sind z. B. Verbindungen mit einer polymerisierbaren ungesättigten Bindung pro Molekül. Beispiele hierfür sind Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen von 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat; Carboxylgruppen-haltige Vinylmonomere, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid; Hydroxylgruppen-haltige Vinylmonomere, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat; Glycidylgruppen-haltige Vinylmonomere, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; Vinylmonomere vom Amidtyp, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und Methylolmethacrylamid; Vinylmonomere vom Amintyp, wie Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Diethylaminoethylmethacrylat und tert-Butylaminomethacrylat; und andere Vinylmonomere, wie Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol und Vinylacetat.

Die Copolymerisation des Polysiloxan-Makromonomers mit dem Vinylmonomer kann auf dieselbe Weise durchgeführt werden wie die gewöhnliche Herstellung von Acryl- oder Vinylharzen, z. B. durch Auflösen oder Dispergieren der beiden Komponenten in einem organischen Lösungsmittel und Erwärmen der Lösung unter

Rühren auf etwa 60 bis 180°C in Gegenwart eines Radikalpolymerisationsinitiators. Die Reaktion ist gewöhnlich in etwa 1 bis 10 Stunden vollständig. Die Anteile der beiden Komponenten werden je nach dem Anwendungszweck des Polymers geeignet variiert, im allgemeinen verwendet man jedoch etwa 1 bis 95, vorzugsweise etwa 10 bis 70 Gewichtsprozent des Polysiloxan-Makromonomers und etwa 99 bis 5, vorzugsweise etwa 90 bis 30 Gewichtsprozent des Vinylmonomers, bezogen auf die kombinierte Menge von Makromonomer und Vinylmonomer. Beispiele für verwendbare organische Lösungsmittel sind die vorstehend genannten Alkohole, Ether, Ester und Kohlenwasserstoffe. Bei Verwendung eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels wird dieses vorzugsweise mit anderen Lösungsmitteln kombiniert, um die Löslichkeit zu verbessern.

Beispiele für verwendbare Radikalpolymerisationsinitiatoren sind die für diesen Zweck üblichen Substanzen, z. B. Benzoylperoxid, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und ähnliche Peroxide, Azoisobutyronitril, Azodisdimethylvaleronitril und ähnliche Azoverbindungen.

Das erfindungsgemäß hergestellte Polysiloxan-haltige Harze hat ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von etwa 3000 bis 500 000, vorzugsweise etwa 5000 bis 100 000.

Wie oben beschrieben, wird das Polysiloxan-haltige Harz dadurch erhalten, daß man das Polysiloxan-Makromonomer und das Vinylmonomer einer Copolymerisationsreaktion unterwirft, die an der polymerisierbaren ungesättigten Bindung des Polysiloxan-Makromonomers abläuft und zur Folge hat, daß das Polysiloxan-Makromonomer an dem erhaltenen Copolymer als Seitenkette gebunden ist. Die aus dem Polysiloxan-Makromonomer bestehende Seitenkette hat eine lineare oder leiterähnliche Struktur, bei der mindestens zwei freie funktionelle Gruppen, z. B. Hydroxyl- oder Alkoxygruppen, am Si gebunden sind.

Die Vinylpolymere mit derartiger Struktur besitzen aufgrund der Anwesenheit einer Siloxan-Bindung enthaltenden Seitenkette außergewöhnliche Oberflächeneigenschaften. Ferner sind die an das Si in der Seitenkette des Vinylpolymers gebundenen funktionellen Gruppen reaktiver als die an das Si in herkömmlichen Vinylpolymeren mit Polysiloxan-Seitenketten gebundenen Gruppen und außerdem sind mindestens zwei derartige reaktive funktionelle Gruppen in der Seitenkette des erfindungsgemäßen Vinylpolymers vorhanden. Das erfindungsgemäße Vinylpolymer besitzt deshalb verbesserte Vernetzungseigenschaften und Verträglichkeit mit anderen Komponenten.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Polysiloxan-haltigen Harzes sind:

- (1) Ausreichende Vernetzbarkeit, selbst bei alleiniger Verwendung;
- (2) Vernetzbarkeit durch Reaktion mit der Hydroxylgruppe;
- (3) Ausgeprägte Verträglichkeit mit anderen organischen Harzen, insbesondere Acrylharzen;
- (4) Wasserabstoßung und hohe Wasserbeständigkeit sowie chemische Beständigkeit;
- (5) Bildung von Überzügen von guter Witterungsfestigkeit und Eignung zur Verbesserung der Witterungsfestigkeit durch Abmischen mit anderen organischen Harzen;
- (6) Hohe mechanische Beständigkeit (Kratzfestigkeit);
- (7) Ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und

Beispiel 1

Methyltrimethoxysilan	2720 g (20 Mol)
γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	256 g (1 Mol)
Entionisiertes Wasser	1134 g
60% Salzsäure	2 g
Hydrochinon	1 g

Diese Komponenten werden miteinander vermischt und 5 Stunden bei 80°C umgesetzt. Das erhaltene Polysiloxan-Makromonomer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 2000 und enthält durchschnittlich eine Vinylgruppe (polymerisierbare ungesättigte Bindung) und vier Hydroxylgruppen pro Molekül.

300 g des erhaltenen Makromonomers werden mit den folgenden Komponenten vermischt:

Styrol	100 g
Methylmethacrylat	100 g
n-Butylacrylat	500 g
Azoisobutyronitril	20 g

Die Mischung wird zu 1000 g Xylol von 120°C getropft, wobei ein transparentes Copolymer entsteht, das ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 20 000 hat.

Das Copolymer wird auf die Oberfläche einer Stahlplatte aufgetragen und die beschichtete Platte wird 30 Minuten bei 120°C wärmebehandelt. Der Überzug hat einen Gelanteil von 73% (mit Aceton nicht extrahierbar) und eine Oberflächenspannung von 29 dyn/cm.

Beispiel 2

Phenyltrisilanol	7800 g (50 Mol)
γ -Acryloxypropyltrisilanol	200 g (1 Mol)
Toluol	4500 g

Diese Komponenten werden miteinander vermischt und 3 Stunden bei 117°C kondensiert. Das erhaltene Polysiloxan-Makromonomer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 7000 und enthält im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Hydroxylgruppen pro Molekül.

Das Makromonomer wird mit den folgenden Komponenten vermischt:

2-Hydroxyethylacrylat	100 g
Methylmethacrylat	200 g
2-Ethylhexylmethacrylat	600 g
Azoisobutyronitril	10 g

Die Mischung wird zu 1000 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Butanol und Xylol von 120°C getropft, wobei ein transparentes Copolymer entsteht, das ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 40 000 hat.

Das Copolymer wird wie in Beispiel 1 getestet, wobei der Gelanteil 65% und die Oberflächenspannung 35 dyn/cm betragen.

48 Mol Phenyltrimethoxysilan werden wie in Beispiel 1 mit 2 Mol γ -Methacryloxyethyltriethoxysilan umgesetzt. Das erhaltene Polysiloxan-Makromonomer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 5000 und enthält im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Methoxygruppen pro Molekül.

500 g des Makromonomers werden wie in Beispiel 1 mit 500 g des dort verwendeten Vinylmonomers copolymerisiert. Das erhaltene Copolymer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 60 000.

Das Copolymer wird wie in Beispiel 1 getestet, wobei der erhaltene Überzug einen Gelanteil von 81% und eine Oberflächenspannung von 35 dyn/cm aufweist.

Beispiel 4

29,1 Mol Methyltrimethoxysilan werden wie in Beispiel 1 mit 0,9 Mol γ -Acryloxyethyltriethoxysilan umgesetzt. Das erhaltene Polysiloxan-Makromonomer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 15 000 und enthält im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Methoxygruppen pro Molekül.

400 g des dort verwendeten Vinylmonomers werden wie in Beispiel 1 mit 600 g des dort verwendeten Vinylmonomers copolymerisiert. Das erhaltene Copolymer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 70 000.

Das Copolymer wird wie in Beispiel 1 getestet, wobei der Überzug einen Gelanteil von 92% und eine Oberflächenspannung von 29 dyn/cm aufweist.

Beispiel 5

15 Mol Methyltrimethoxysilan werden wie in Beispiel 1 mit 1 Mol γ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan umgesetzt. Das erhaltene Polysiloxan-Makromonomer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 3000 und enthält im Durchschnitt eine Vinylgruppe und 5 bis 10 Methoxygruppen pro Molekül.

500 g des Makromonomers werden wie in Beispiel 2 mit 500 g des dort verwendeten Vinylmonomers copolymerisiert. Das erhaltene Copolymer hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 40 000.

Das Copolymer wird wie in Beispiel 1 getestet, wobei der Überzug einen Gelanteil von 95% und eine Oberflächenspannung von 29 dyn/cm aufweist.